

Hot-wall epitaxy법에 의한 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막의 성장과 특성

황영훈, 엄영호

울산대학교 물리학과, 울산, 680-749
(1998년 12월 17일 접수)

Hot-wall epitaxial growth and characterization of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ films

Young Hun Hwang and Young Ho Um

Department of Physics, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea
(Received December 17, 1998)

요 약 Hot-wall epitaxy법으로 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막을 GaAs (100) 기판 위에 성장 시켰다. XRD 측정으로부터 CdTe/GaAs (100) 박막은 기판과 같은 (100)면의 단결정 박막으로, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막은 Mn의 조성비 x 가 증가함에 따라 다결정 박막으로 성장되었으며, 박막의 격자상수는 x 의 증가에 따라 덩어리 결정의 경우와 비슷한 기울기로 감소함을 확인하였다. x 의 변화에 대한 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막의 PL 측정으로부터 받개와 퍼텐셜 요동에 의하여 포획된 엑시톤의 재결합 피크인 L_1 과 L_2 를 관측하였으며, L_1 피크는 $x = 0.09$ 시료에서만 관측되었고 x 값이 증가하면 사라졌다. $x \geq 0.2$ 의 경우에는 L_2 피크가 강하게 나타나고 $x \geq 0.4$ 에서는 Mn^{2+} 이온의 intra 천이에 의한 2.0 eV 근처의 피크가 강하게 나타났다. $x > 0.4$ 에서 Mn^{2+} 이온에 의한 2.0 eV 피크는 pinning이 일어나 변화가 거의 없이 일정하였다.

Abstract $Cd_{1-x}Mn_xTe$ thin films were grown on GaAs (100) substrates by hot-wall epitaxy method. From the XRD measurements, it was found that CdTe/GaAs (100) film was grown as a single crystal with the same growth plane of (100) and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ film as a poly crystal as Mn content was increased, and the lattice constant was decreased with the similar gradient of bulk crystal as x was increased. From the PL measurements, L_1 line due to the exciton trapped on an acceptor and L_2 line due to an exciton trapped on a shallow potential fluctuation were observed, and L_1 line was observed only in $Cd_{0.91}Mn_{0.09}Te$ but it was disappeared probably due to a stronger localization of excitons with increasing alloy fluctuations. L_2 line was dominant in case of $x \geq 0.2$, and for higher Mn contents the broad transition about 2.0 eV associated to the 3d levels of the Mn^{2+} ion dominated the PL spectrum, and the L_2 transition became weaker and weaker. For $x > 0.4$, the transition line about 2.0 eV due to Mn^{2+} ion showed no shift.

1. 서 론

$A(II)_{1-x}M_xB(VI)$ (M : 전이금속) 화합물 반도체는 II족 양이온의 자리에 전이 금속 이온인 Mn^{2+} , Co^{2+} 등이 불규칙하게 치환된 물질로 반자성 반도체(DMS: Diluted Magnetic Semiconductors)라 불리운다[1]. 이러한 반자성 반도체는 운반자(전자, 양공) 스핀과 자성 이온 스핀과의 강한 교환상호작용으로 giant Zeeman 분리, giant Faraday 회전, magnetic polaron 효과를 나타낸다. 그리고 조성비 x 에 따라 격자상수가 조절됨으로써 반도체 이종접합에 중요한 격자정합(lattice matching)을 가능하게 하며, 또한 밴드 갭의 변화가 가능하여 넓은 파장영역의 광전자 소자로 응용이 가능하다[2].

이러한 DMS 중 가장 널리 연구되는 물질은 A(II)-B(VI) 화합물 반도체에 Mn 이온을 치환시킨 것으로, 1977년 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 물질의 자기광학적 효과가 보고된 이후로 이 물질의 성질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 최근에는 MBE와 ALE 등의 적층 성장 기술에 의한 superlattice[4], quantum well[5] 등의 이종접합 구조(heterostructure)가 이루어져 큰 규모의 소자 제작이 가능하게 되었고, GaAs를 기판으로 한 epitaxial film은 integrated optical circuit 구조를 가능하게 하였다[6].

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막성장을 위한 방법으로는 MBE, ALE, ICB[7, 8] 등이 있으며, HWE 법은 증발원과 기판사이를 열역학적인 평형상태로 유지시켜 박막을 성장하므로

고 품질의 박막을 얻을 수 있고, 원료물질의 손실이 적으며 장비제작이 쉽고 유지비용이 적게 드는 장점이 있다[9].

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막을 성장하기 위한 기판으로써는 GaAs, sapphire, Cd(Zn)Te 등이 있는데[10], 특히 GaAs는 고품질의 결정성, 대면적, 그리고 II-VI족 화합물 반도체 단결정에 비해 가격이 저렴하다는 장점이 있다. CdTe와 GaAs의 격자 부정합은 $f=0.146$ 이며, CdTe와 MnTe의 격자 부정합은 $f=0.023$ 으로 CdTe를 buffer층으로 사용하여 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막을 성장시키면 Mn의 조성비 x 에 따라 격자 부정합이 감소하게 되고 따라서 고품질의 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막을 얻을 수 있게 된다.

본 논문에서는 자기광학 소자를 개발하기 위한 기초적 물성 조사 및 특성을 알아보기 위하여 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막층을 GaAs (100) 기판 위에 HWE 법으로 성장시켰다. 성장된 박막의 격자상수와 성장 방향을 판측하기 위하여 X-선 회절 실험을 하였으며, PL 측정으로부터 조성비와 온도의존성에 따른 magnetic polaron 효과와 사면체 결정장에 의하여 분리된 Mn^{2+} 이온의 준위 사이에서 일어나는 2.0 eV 부근의 특성 피크에 대하여 논의하였다.

2. 실험

2.1. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 결정 성장

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막 성장을 위한 원료물질 bulk $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 는 Cd(5N), Mn(5N), Te(6N)을 5% HNO_3 과 5% HCl 으로 산화피막을 제거한 후 1-x : x : 1 mole 비로 혼합하여 탄소 코팅된 원추형의 석영관에 넣어 4×10^{-6} torr의 압력하에서 진공 봉입한 다음 이단 전기로에서 수직 Bridgman법으로 성장시켰다[11]. 위의 방법으로 성장된 CdTe, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 결정 및 Te 시료는 5% HCl 로 유기 세척한 후 아세톤과 메탄올 순으로 초음파 세척한 후 건조시켜 Fig. 1의 HWE 장치 내부의 성장관에 넣었다. GaAs 기판은 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 크기로 하여 acetone 및 methanol 순서로 초음파 세척한 후 60~70°C의 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=3:1:1$ 의 용액에서 30초간 에칭 하였다. 에칭한 기판은 고순도 증류수에 충분한 시간동안 흘려 세척하고 질소 가스로 불어 건조시킨 후 즉시 HWE 장치 내부의 기판 지지대 위에 장착하였다. 화학적 에칭 후에도 기판 표면에 남아 있는 산화막과 잔여 불순물을 제거하기 위하여 시료 제작 전에 장치 안에서 기판을 550°C에서 20분간 열 에칭하였다. 열 에칭 후 기판은 6°C/min 정도로 기판의 성장 온도까지 내려 성장

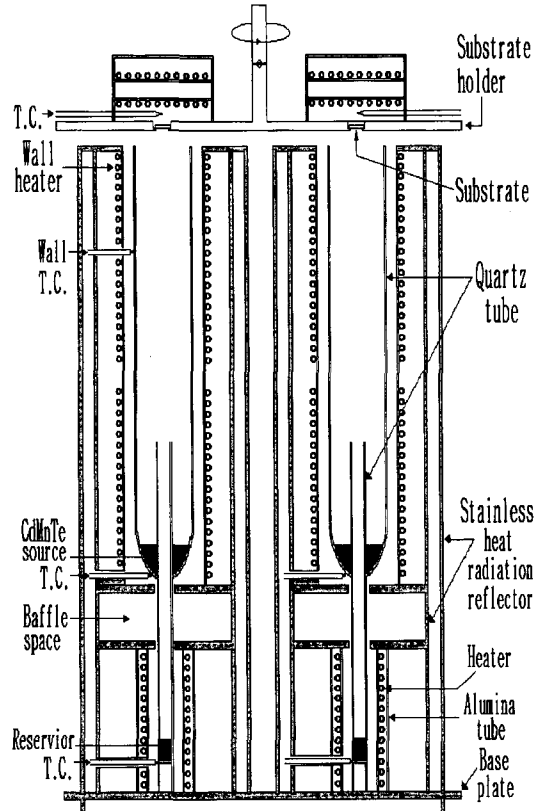


Fig. 1. Schematic diagram of hot-wall epitaxial reactor.

하였다.

CdTe 박막 성장의 경우에는 전기로 내부의 원료부와 열벽부의 온도를 450~520°C로 변화시켜가며 성장시켰다. 기판의 온도는 300~390°C로 변화시켜가며 성장하였고, 기판온도가 370°C일 때 PL 측정 및 XRD 결과로부터 양질의 박막이 성장되었음을 알 수 있었다.

Mn의 조성비 x 의 증가에 따른 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막 성장을 위한 전기로 내부의 온도 분포는 $x < 0.4$ 인 경우 원료부 온도를 800~830°C로 변화시켜 성장시켰고, $x > 0.4$ 에서는 840~860°C로 변화시켜가며 성장시켰다. HWE 장치 내부의 진공도는 2×10^{-5} torr로 유지하였다.

2.2. 결정구조 및 광학적 특성

성장시킨 시료의 두께는 SEM(Scanning Electron Microscopy, JSM-820)으로 측정하였고, EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA-1400, SHIMADZU) 측정 결과로부터 박막의 조성비 x 를 결정하였다. 각 조성비 x 에 대한 박막의 격자상수와 방향성을 알아보기 위하여 X-선(Cu 표적, 1.5406 Å)을 시료에 조사하여

2θ = 10~100° 영역에서 0.01° 간격으로 scanning 하면서 회절피크(Rigaku, GDX-1193A, Japan)를 측정하였으며, 측정된 피크의 각도로부터 박막의 면에 수직한 격자상수를 Bragg 반사 조건을 이용하여 구하였다.

또한 반도체 시료의 광학적 특성 중 에너지 띠, 불순물 준위를 알아보기 위하여 광 발광 측정을 하였다. 시료의 온도는 저온장치(Janis, C210-4, U.S.A.)를 사용하여 12 K까지 온도를 낮추었으며, 발광 스펙트럼의 여기 광원으로는 파장 442 nm의 He-Cd 레이저(Liconix 4240NB, U.S.A.)를 사용하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. Cd_{1-x}Mn_xTe 박막성장

HWE 법으로 GaAs (100) 기판 위에 Cd_{1-x}Mn_xTe 박막을 성장하기 위한 전기로 내부의 온도는 완충층 CdTe의 경우 원료부와 열벽부의 온도를 각각 500°C, 520°C로 하여 성장시켰고, Cd_{1-x}Mn_xTe의 경우에는 Mn의 융점이 CdTe 보다 상대적으로 높기 때문에 조성비가 0 < x < 0.4에서는 원료부의 온도를 800~830°C로, x > 0.4에서는 840~860°C로 변화시켜가며 성장하였다. 기판의 온도는 300°C에서부터 390°C까지 변화시키면서 CdTe 박막을 성장하여 기판 온도에 따른 특성 변화를 조사하였고 기판의 온도가 370°C일 때 표면이 거울면을 나타내었고 결정성이 좋은 박막을 얻을 수 있었다. 따라서 Cd_{1-x}Mn_xTe 박막의 경우에도 기판의 온도를 370°C로 유지시켜 성장하였다.

Fig. 2는 GaAs를 기판으로 한 Cd_{1-x}Mn_xTe 박막의 단면을 SEM으로 측정한 사진이다. 이 사진으로부터 구한 각 조성비에 대한 박막의 두께를 Table 1에 나타내었다. 조성비 x가 증가함에 따라 전체적으로 성장률이 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Mn의 융점이 높아 증발량이 감소하는 것으로 판단된다.

3.2. XRD 측정

Fig. 3은 GaAs 기판 위에 성장시킨 Cd_{1-x}Mn_xTe의 XRD 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 CdTe의 결정 성장 방향은 GaAs 기판의 (100)면과 같은 방향으로 성장하였음을 볼 수 있으며, Mn의 조성이 증가하여도 CdTe (400)면의 피크는 상대적으로 가장 우세하게 나와 Cd_{1-x}Mn_xTe 박막의 경우에도 기판과 동일한 면 방향으로 우선 성장되고 있음을 알 수 있다. 또한 x > 0에서는 (400) 뿐만아니라 (331), (333)면의 피크

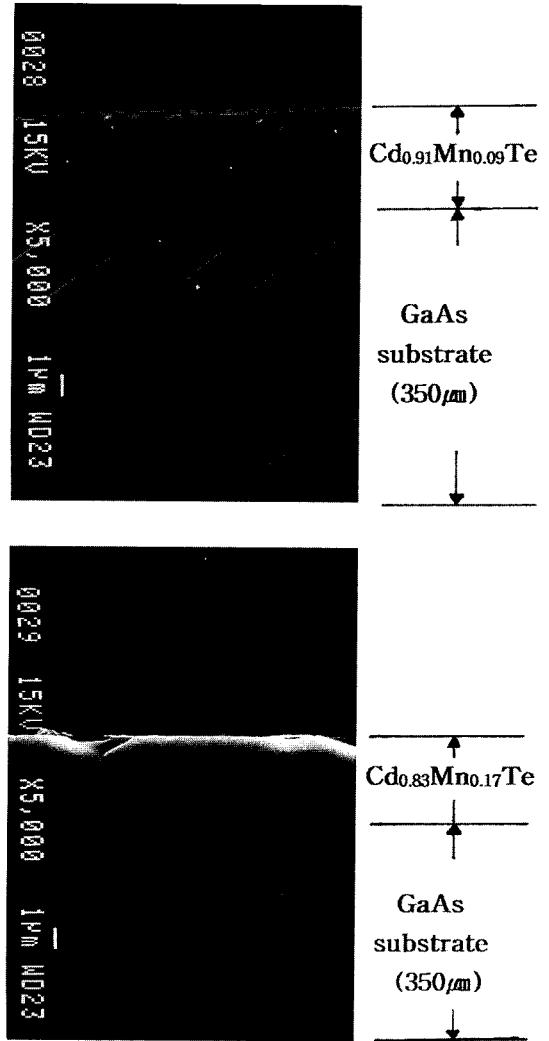


Fig. 2. SEM images of the cross-section view of grown layers on GaAs substrate.

Table 1
Thickness of Cd_{1-x}Mn_xTe films with Mn composition x

Cd _{1-x} Mn _x Te/GaAs	
Mole fraction (EPMA)	Growth rate (μm/h)
x = 0.00	7.15
x = 0.09	2.40
x = 0.17	2.15
x = 0.28	2.80
x = 0.45	2.85
x = 0.51	1.52

도 약하게 나타나는 것으로 보아 조성비 x의 증가로 인하여 다결정으로 성장되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 GaAs 기판 위에 성장시킨 Cd_{1-x}Mn_xTe의 격

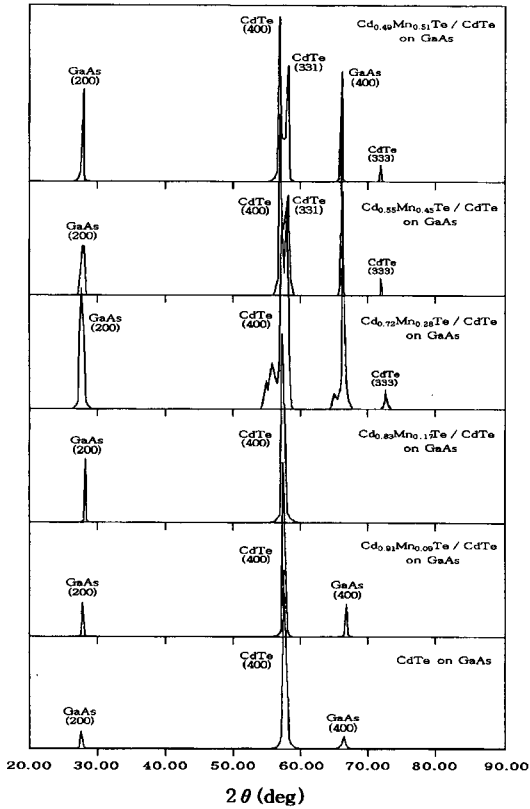


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ on GaAs with various Mn composition x .

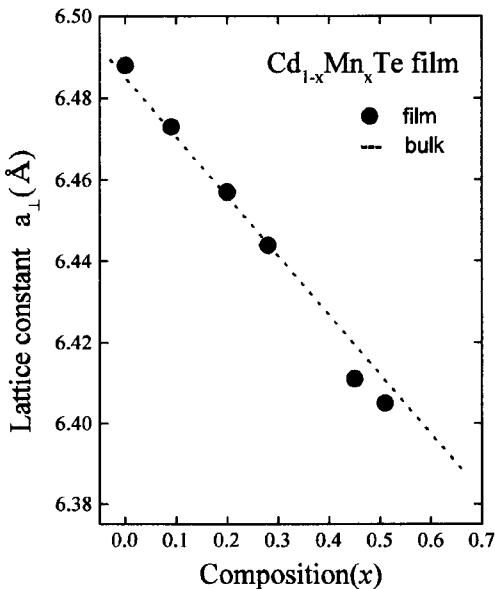


Fig. 4. Lattice constants of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ on GaAs with various Mn composition x .

자상수를 나타낸 것이다. 그림에서 점선은 본 연구실에서 성장시킨 원료물질 bulk $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 격자상수이다. 조성비 x 에 따라서 격자상수는 bulk $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 와 비슷한 기울기로 감소함을 볼 수 있다. Mn의 조성비 증가에 따라 격자상수가 감소하는 이유는 Mn의 공유결합 반경이나 이온반경이 Cd 보다 작기 때문에 조성비 x 가 증가할수록 격자상수는 감소하는 것으로 판단된다.

3.3. PL 측정

Fig. 5는 GaAs 기판 위에 성장시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.09 \leq x \leq 0.51$) 박막에 대한 12 K에서의 PL 스펙트럼이다. 그림에서 L_1 피크는 받게에 포획된 엑시톤 피크이고, L_2 피크는 퍼텐셜 요동에 의해 포획된 엑시톤 피크로서 magnetic polaron과 관련이 있으며 Golnik 등[12]은 L_1, L_2 두 피크 모두 양공(전자) 스핀과 국소화된 상자성 이온 스핀 사이의 교환 상호작용 때문에 나타난다고 보고하였다. $x = 0.09$ 에 대해 L_1 피크는 1.65 eV 근처에서 관측되었으며 $x \geq 0.17$ 이상에서는 관측되지 않았다. Bodin 등[13]에 의하면 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막의 경우 L_1 피크의 세기가 bulk $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 와 비교하여 매우 약하여 조성비가 $x \geq 0.2$ 에서는 합금의 요동 때문에 엑시톤

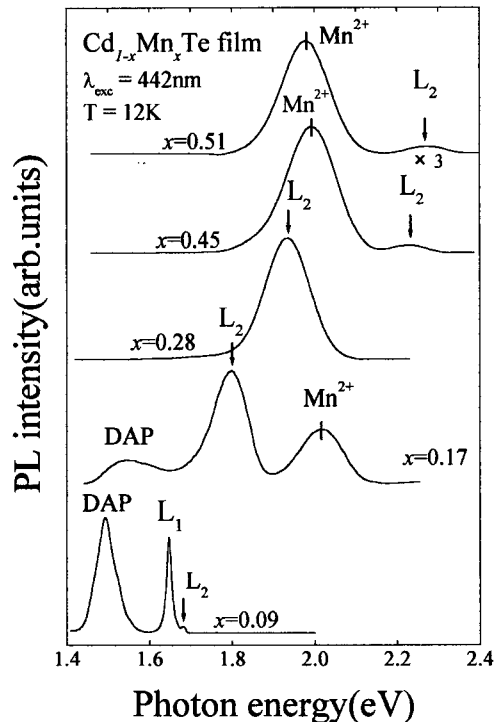


Fig. 5. Photoluminescence spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ films on GaAs at 12 K.

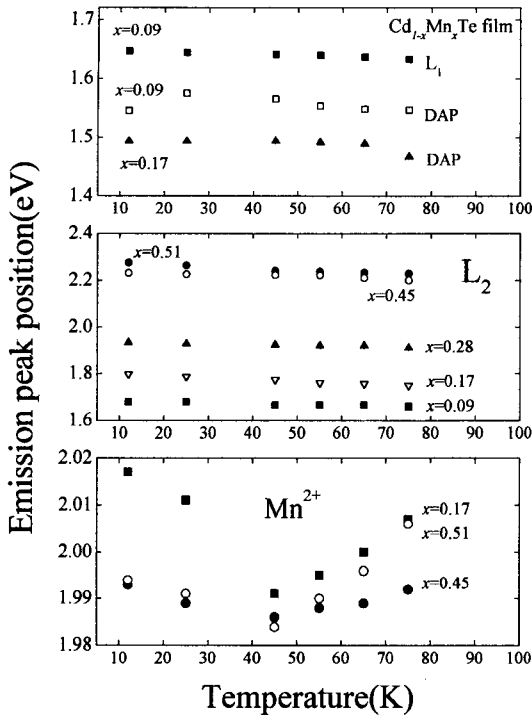


Fig. 6. Temperature dependence of PL peak positions for $Cd_{1-x}Mn_xTe$ films on GaAs.

이 강하게 국소화되어 사라진다고 설명하였다. 본 연구에서도 $x \geq 0.17$ 에서 L_1 피크가 관측되지 않은 것도 이러한 이유로 여겨진다. 한편, L_2 피크는 Mn의 조성비 x 가 증가함에 따라서 높은 에너지 쪽으로 이동함을 볼 수 있는데, 이것은 조성비에 따라 밴드 갭이 증가하기 때문이다. 그리고 L_2 피크세기는 $x < 0.4$ 에서는 조성비 x 가 증가함에 따라서 피크 세기가 증가함을 볼 수 있고, $x = 0.28$ 시료의 경우 L_2 피크가 상대적으로 아주 강하기 때문에 Mn^{2+} 에 관련된 피크는 묻혀서 잘 보이지 않는 것으로 생각된다. $x > 0.4$ 에서는 피크세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 $x > 0.4$ 에서는 Mn^{2+} 의 3d 궤도준위와 관련된 intra 천이에 의한 넓은 띠가 주 피크로 나타나서 L_2 피크의 세기는 약해지는 것으로 판단되며 다른 연구자들이 행한 bulk 및 박막 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 연구결과와 아주 잘 일치한다[14, 15]. 또한 1.50 eV 근처에서 결합에 관련된 넓은 영역의 방출 band가 $x = 0.09$ 와 $x = 0.17$ 에서는 각각 관측되었으나, $x > 0.2$ 에서는 사라지는 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 본 연구실에서 성장시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 경우 Mn의 조성비가 증가함에 따라서 결정성이 좋아지는 것으로 판단하였다.

Fig. 6은 GaAs 기판 위에 성장시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.09 \leq x \leq 0.51$) 박막의 방출피크 위치의 온도 의존성

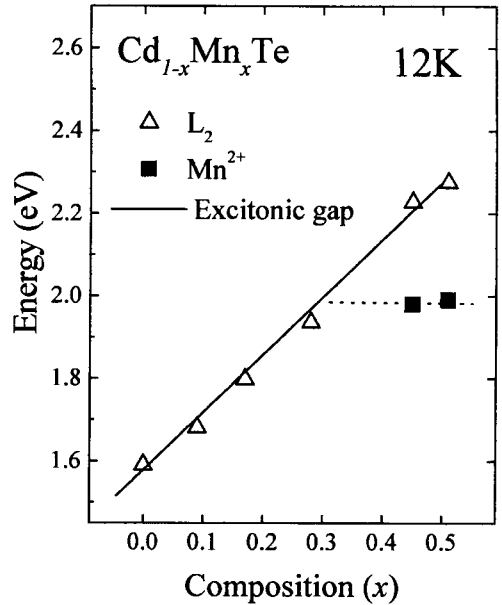


Fig. 7. PL energy as a function of the composition x : (Δ) L_2 peak and (\blacksquare) the 3d transition of the Mn^{2+} ion.

을 보여주고 있다. L_1 과 L_2 피크의 위치는 온도가 증가함에 따라서 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 밴드 갭이 감소하기 때문이다[16].

Mn^{2+} 이온의 3d 준위 사이의 intra 천이인 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 방출 피크는 $T < 50$ K에서는 온도가 증가함에 따라 낮은 에너지 쪽으로 이동하고, $T > 50$ K에서는 높은 에너지 쪽으로 이동한다. 이러한 밴드 이동의 거동은 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 의 Mn^{2+} 이온이 여기에 의한 국소화가 비교적 잘 되므로 Frenkel 엑시톤 개념을 적용하여 step-down, step-up 또는 도움 과정으로 설명이 된다[17, 18]. Fig. 7은 12 K에서 L_2 와 Mn^{2+} 의 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 로 천이하는 피크 위치의 조성에 따른 변화를 나타낸 것이다. L_2 는 조성에 따라 선형적으로 증가하며 직선 fitting하여 구한 식은 $E(L_2) = 1.590 + 1.397x$ 이며 기울기가 C. Bodin과 Golnik 등이 구한 기울기 값과 잘 일치한다[12, 13].

4. 결 론

1) HWE 법에 의하여 양질의 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막을 성장하기 위한 전기로 내부 온도는 원료 부 온도는 Mn의 조성비 증가에 따라 800~840°C로 증가시켜 가며 성장하였고, 기판온도는 370°C로 유지시켜 성장하였다. SEM 측정으로부터 Mn의 조성비 증가에 따라서 성장률이 감소하는 것을 보였다.

2) X-선 회절 실험으로부터 CdTe의 성장 방향은 GaAs (100)면과 같은 방향으로 성장하였으며, Mn의 조성비 x 가 증가함에 따라 다결정 박막으로 성장하였음을 알 수 있었다. 또한, 조성비 증가에 따른 박막의 격자상수는 bulk와 비슷한 기울기로 감소함을 알 수 있었다.

3) PL 측정에서 GaAs 기판 위에 성장시킨 $Cd_{1-x}Mn_xTe$ 박막의 경우 L_1 과 L_2 피크는 각각 발개와 퍼텐셜 요동에 의해 포획된 엑시톤으로 판단되고 L_1 피크는 $x = 0.09$ 시료에서만 관측되었고 $x > 0.17$ 에서는 관측되지 않았다. $x \geq 0.2$ 의 경우 L_2 피크가 강하게 나타나고 Mn^{2+} 이온의 intra 천이에 의한 2.0 eV 근처의 피크는 $x \geq 0.4$ 에서 강하게 나타났다. 또한, L_2 피크는 Mn의 조성비가 증가함에 따라 높은 에너지 쪽으로 이동하였으며, 온도의 증가에 따라서 낮은 에너지 쪽으로 이동하였다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 53 (1982) 7637.
- [2] J.K. Furdyna, Semiconductors and Semimetals, Vol. 25 (Academic Press, 1988).
- [3] M. Jain, Diluted Magnetic Semiconductors, (World Scientific, Singapore, 1991) p. 6.
- [4] O. Geode and W. Heimbrodt, Phys. Stat. Sol.(b) 146 (1988) 11.
- [5] B. Lunn and J.J. Davies, Semicon. Sci. Tech. 5 (1990) 1155.
- [6] R.L. Harper, S. Hwang, N.C. Giles, R.N. Bickell, J.F. Schetzina, Y.R. Lee and A.K. Ramdas, J. Vac. Sci. Tech. A6 (1988) 2627.
- [7] L.A. Kolodziejcki, T. Sakamoto, R.L. Gunshor and S. Datta, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 799.
- [8] M. Pessa and O. Jylha, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 646.
- [9] R. Korenstein and B. MacLEOD, J. Cryst. Growth 86 (1988) 382.
- [10] W.J. Keeler, D.A. Harrison and J.J. Dubowski, J. Appl. Phys. 75(6) (1993) 3045.
- [11] Y.K. Chung, H.D. Shin, Y.H. Um, H.Y. Park and G.S. Jeon, J. K. A. Cryst, Growth 6(2) (1996) 220.
- [12] A. Golnik, J. Ginter, and J.A. Gaj, J. Phys. C 16 (1983) 6073.
- [13] C. Bodin, J. Cibert, W. Grieshaber, Le Si Dang, F. Marcenat, and A. Wasiela, J. Appl. Phys. 77(3) (1995) 1069.
- [14] M. Bugajski, P. Becla, P.A. Wolff and D. Heiman, Phys. Rev. B38 (1988) 10512.
- [15] S. Takeyama, S. Adachi and Y. Takagi, Phys. Rev. B51 (1995) 4858.
- [16] B.S. Sunderssheshu and T. Kendelewicz, Phys. Stat. Sol. A69 (1982) 467.
- [17] E. Muller, W. Gebhardt and V. Gerhardt, Phys. Stat. Sol(b) 113 (1982) 209.
- [18] 박효열, 진광수, 유병길, 주정진, 윤수인, 엄영호, 응용물리 8 (1995) 361.